



(22) Date de dépôt/Filing Date: 1990/11/09

(41) Mise à la disp. pub./Open to Public Insp.: 1991/05/11

(45) Date de délivrance/Issue Date: 2002/01/15

(30) Priorité/Priority: 1989/11/10 (89 14794) FR

(51) Cl.Int.⁵/Int.Cl.⁵ C07D 209/30, A61K 7/13

(72) Inventeurs/Inventors:

Junino, Alex, FR;
Cotteret, Jean, FR;
Vandenbossche, Jean-Jacques, FR;
Richard, Hervé, FR

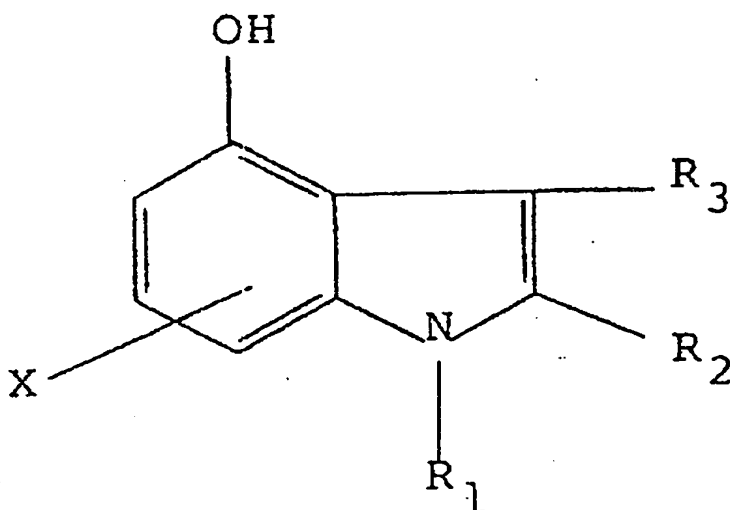
(73) Propriétaire/Owner:

L'OREAL, FR

(74) Agent: SWABEY OGILVY RENAULT

(54) Titre : COMPOSITIONS TINCTORIALES POUR FIBRES KERATINIQUES CONTENANT DES PRECURSEURS DE COLORANTS PAR OXYDATION ET DES COUPLEURS DERIVES DU 4-HYDROXYINDOLE, ET PROCEDE DE TEINTURE LES METTANT EN OEUVRE

(54) Title: DYEING COMPOSITIONS FOR KERATINIC FIBERS CONTAINING DYE PRECURSORS OBTAINED BY OXYDATION AND COUPLERS DERIVED FROM 4-HYDROXYINDOLE, AND DYEING PROCESS TO USE THEM



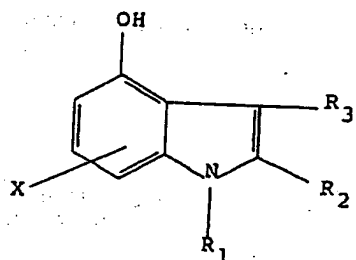
(57) Abrégé/Abstract:

L'invention concerne une composition tinctoriale pour fibres kératiniques, contenant dans un milieu approprié pour la teinture de ces fibres, au moins un précurseur de colorant d'oxydation para et/ou ortho en association avec au moins un coupleur hétérocyclique répondant à la formule: (voir formule I) dans laquelle R₁ désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₄; R₂ désigne un atome d'hydrogène, un radical alkyle inférieur en C₁-C₄, un radical carboxyle ou un radical alcoxycarbonyle; R₃ désigne un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle inférieur en C₁-C₄, un radical carboxyle, un radical alcoxycarbonyle ou un radical formyle; X désigne un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, un atome d'halogène, un radical alkoxy en C₁-C₄, un groupement acétylamino ou dialkyle (C₁-C₄) aminométhyle; au moins l'un des groupements X, R₁, R₂, R₃ étant différent de l'hydrogène; ou l'un de ses sels. La composition selon l'invention permet d'obtenir, après application sur les fibres kératiniques et en particulier les cheveux, des teintures présentant des résistances à la lumière, aux lavages, aux intempéries et à la transpiration, particulièrement remarquables.



PRECIS

L'invention concerne une composition tinctoriale pour fibres kératiniques, contenant dans un milieu approprié pour la teinture de ces fibres, au moins un précurseur de colorant d'oxydation para et/ou ortho en association avec au moins un coupleur hétérocyclique répondant à la formule:



(I)

dans laquelle R₁ désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₄; R₂ désigne un atome d'hydrogène, un radical alkyle inférieur en C₁-C₄, un radical carboxyle ou un radical alcoxycarbonyle; R₃ désigne un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle inférieur en C₁-C₄, un radical carboxyle, un radical alcoxycarbonyle ou un radical formyle; X désigne un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, un atome d'halogène, un radical alkoxy en C₁-C₄, un groupement acétylamino ou dialkyle (C₁-C₄) aminométhyle; au moins l'un des groupements X, R₁, R₂, R₃ étant différent de l'hydrogène; ou l'un de ses sels. La composition selon l'invention permet d'obtenir, après application sur les fibres kératiniques et en particulier les cheveux, des teintures présentant des résistances à la lumière, aux lavages, aux intempéries et à la transpiration, particulièrement remarquables.

La présente invention est relative à de nouvelles compositions tinctoriales pour fibres kératiniques et en particulier pour cheveux humains, contenant des précurseurs de colorants d'oxydation et des coupleurs dérivés du 4-hydroxyindole et aux procédés de teinture mettant en oeuvre de telles compositions.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques, et en particulier les cheveux humains, avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorants d'oxydation et en particulier des p-phénylènediamines, des ortho- ou para-aminophénols appelés généralement "bases d'oxydation".

On sait également qu'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation en les associant à des coupleurs encore appelés modificateurs de coloration comme les métadiamines aromatiques, les métaaminophénols et les métadiphénols.

On recherche, dans le domaine de la teinture capillaire, des précurseurs de colorants d'oxydation ou des coupleurs permettant de conférer aux cheveux, en milieu alcalin oxydant généralement utilisé en teinture d'oxydation, une coloration ayant une résistance satisfaisante à la lumière, aux lavages, aux intempéries et à la transpiration.

La Demanderesse vient de découvrir, ce qui fait l'objet de l'invention, que certains dérivés du 4-hydroxyindole à titre de coupleurs, avec des précurseurs de colorants d'oxydation de type para ou ortho, permettaient d'obtenir, après application sur les fibres kératiniques et en particulier les cheveux, des teintures présentant des résistances à la lumière, aux lavages, aux intempéries

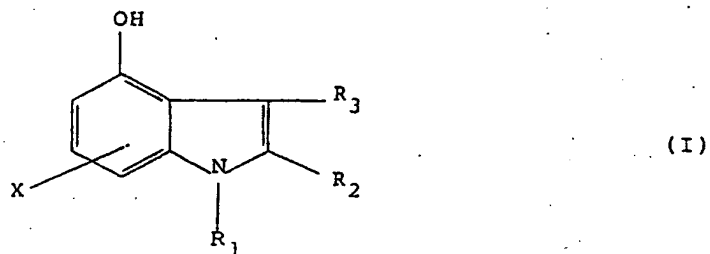
et à la transpiration, particulièrement remarquables, notamment lorsque ces coupleurs sont utilisés avec la p-phénylènediamine et ses dérivés.

L'invention a donc pour objet des compositions tinctoriales d'oxydation, destinées à être utilisées pour la teinture des fibres kératiniques, contenant au moins un précurseur de colorant d'oxydation de type para et/ou ortho avec des dérivés de 4-hydroxyindole.

10 L'invention vise également un procédé de coloration des fibres kératiniques, en particulier des cheveux humains, mettant en oeuvre une telle composition.

La composition tinctoriale d'oxydation conforme à l'invention, destinée à être utilisée pour la teinture des fibres kératiniques et en particulier des cheveux humains, est essentiellement caractérisée par le fait qu'elle contient dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un précurseur de colorant d'oxydation para et/ou ortho et au moins un coupleur hétérocyclique, répondant à la formule (I):

20



dans laquelle R_1 désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_4 ; R_2 désigne un atome d'hydrogène, un radical alkyle inférieur en C_1-C_4 , un radical carboxyle ou un radical alcoxycarbonyle; R_3 désigne un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle inférieur en C_1-C_4 , un radical carboxyle, un radical alcoxycarbonyle ou un radical formyle; X désigne un atome d'hydrogène, un radi-

30

cal alkyle en C_1-C_4 , un atome d'halogène, un radical alkoxy en C_1-C_4 , un radical acétylamino, ou dialkyle (C_1-C_4) aminométhyle; au moins l'un des groupements X, R_1 , R_2 , R_3 étant différent de l'hydrogène; ou l'un de ses sels d'addition avec un acide.

Parmi les composés de formule (I), les composés particulièrement préférés sont ceux dans lesquels le radical alkyle désigne méthyle, éthyle; le radical alcoxycarbonyle désigne méthoxy- ou éthoxy-carbonyle.

10 Parmi ces composés, on peut citer le 4-hydroxy 5-éthoxyindole, le 4-hydroxy 5-méthoxyindole, le 4-hydroxy 1-méthyl 5-éthoxyindole, le 4-hydroxy 2-éthoxycarbonyl 5-éthoxyindole, le 4-hydroxy 2-méthyl 5-éthoxyindole, le 4-hydroxy 7-méthoxy 2,3-diméthylindole, le 4-hydroxy 5-méthylindole, le 4-hydroxy 3-chloroindole, le 4-hydroxy 5-diméthylaminométhylindole, le 4-hydroxy 3-formyl 2-méthyl 1-éthylindole, le 4-hydroxy 3-formylindole, le 4-hydroxy 3-formyl 2,6-diméthylindole, le 4-hydroxy 3-formyl 1-méthylindole, le 4-hydroxy 2-méthyl 5-éthoxy-
20 indole, le 4-hydroxy 1,5-diméthylindole, le 4-hydroxy 5-méthyl 2-carboxylindole, le 4-hydroxy 6-méthyl 3-éthoxy carbonylindole, le 4-hydroxy 7-méthylindole, le 4-hydroxy 2,5-diméthyl 1-éthylindole, le 4-hydroxy 2,6-diméthyl 1-éthylindole, le 4-hydroxy 2-méthyl 1-éthylindole, le 4-hydroxy 3-éthylindole, le 4-hydroxy 2,6-diméthylindole, le 4-hydroxy 6-méthylindole, le 4-hydroxy 2-carboxy 5-méthylindole.

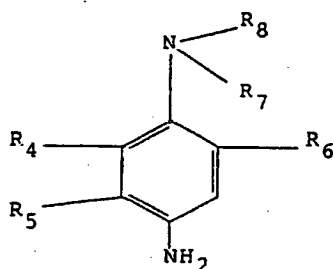
Le 4-hydroxy 1,5-diméthylindole et le 4-hydroxy 2-carboxy 5-méthylindole sont nouveaux et constituent un
30 autre objet de l'invention.

Les précurseurs de colorants de type para ou ortho sont des composés qui ne sont pas des colorants en eux-mêmes, mais qui forment un colorant par un processus de condensation oxydative, soit sur eux-mêmes, soit en présence d'un coupleur ou modificateur.

Ces composés comportent des groupements fonctionnels, soit deux amino, soit un amino et un hydroxy, en position para ou ortho, l'un par rapport à l'autre.

Les précurseurs de type para sont choisis parmi
 10 les paraphénylènediamines, les para-aminophénols, les précurseurs hétérocycliques para, comme la 2,5-diaminopyridine, la 2-hydroxy 5-aminopyridine, la tétra-aminopyrimidine, les bases dites "doubles".

A titre de paraphénylènediamines, on peut citer les composés répondant à la formule (II) ci-après:



(II)

20

20 dans laquelle R₄, R₅ et R₆, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, un radical alkoxy ayant 1 à 4 atomes de carbone, R₇ et R₈, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle, hydroxyalkyle, alkoxyalkyle, carbamylalkyle, mésylaminoalkyle, acétylaminoalkyle, uréidoalkyle, carbalkoxyaminoalkyle, pipéridinoalkyle, morpholinoalkyle,
 30 ces groupes alkyle ou alkoxy ayant de 1 à 4 atomes de carbone, ou bien R₇ et R₈ forment, conjointement avec

l'atome d'azote auquel ils sont liés, un hétérocycle pipéridino ou morpholino, sous réserve que R_4 ou R_8 représente un atome d'hydrogène lorsque R_7 et R_8 ne représentent pas un atome d'hydrogène, ainsi que leurs sels d'addition avec un acide.

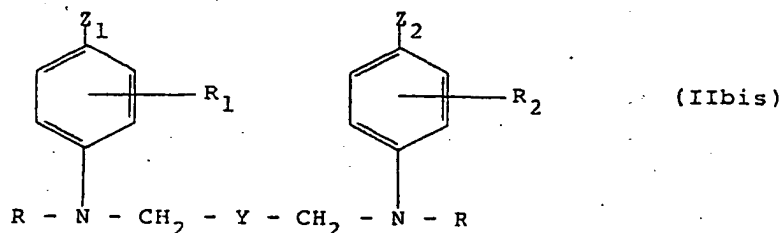
Parmi les composés de formule (II), on peut plus particulièrement citer la p-phénylènediamine, la p-toluylènediamine, la méthoxyparaphénylènediamine, la chloroparaphénylènediamine, la 2,6-diméthylparaphénylènediamine, la 2,5-diméthylparaphénylènediamine, la 2-méthyl 5-méthoxyparaphénylènediamine, la 2,6-diméthyl 5-méthoxyparaphénylènediamine, la N,N-diméthylparaphénylènediamine, la 3-méthyl 4-amino N,N-diéthylaniline, la N,N-di(β -hydroxyéthyl)paraphénylènediamine, la 3-méthyl 4-amino N,N-di(β -hydroxyéthyl)aniline, la 3-chloro 4-amino N,N-di(β -hydroxyéthyl)aniline, la 4-amino N,N-(éthyl,carbamylméthyl)aniline, la 3-méthyl 4-amino N,N-(éthyl,carbamylméthyl)aniline, la 4-amino N,N-(éthyl, β -pipéridinoéthyl)aniline, la 3-méthyl 4-amino N,N-(éthyl, β -pipéridinoéthyl)aniline, la 4-amino N,N-(éthyl, β -morpholinoéthyl)aniline, la 3-méthyl 4-amino N,N-(éthyl, β -morpholinoéthyl)aniline, la 4-amino N,N-(éthyl, β -acétylaminoéthyl)aniline, la 4-amino N-(β -méthoxyéthyl)aniline, la 3-méthyl 4-amino N,N-(éthyl, β -acétylaminoéthyl)aniline, la 4-amino N,N-(éthyl, β -métylaminoéthyl)aniline, la 3-méthyl 4-amino N,N-(éthyl, β -métylaminoéthyl)aniline, la 4-amino N,N-(éthyl, β -sulfoéthyl)aniline, la 3-méthyl 4-amino N,N-(éthyl, β -sulfoéthyl)aniline, la N-[(4'-amino)phényl]morpholine, la N-[(4'-amino)phényl]pipéridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Ces précurseurs de colorants par oxydation de type para peuvent être introduits dans la composition tinctoriale, soit sous forme de base libre, soit sous forme de sels, tels que sous forme de chlorhydrate, de bromhydrate ou de sulfate.

Parmi les p-aminophénols, on peut citer le p-aminophénol, le 2-méthyl 4-aminophénol, le 3-méthyl 4-aminophénol, le 2-chloro 4-aminophénol, le 3-chloro 4-aminophénol, le 2,6-diméthyl 4-aminophénol, le 3,5-diméthyl 4-aminophénol, le 2,3-diméthyl 4-aminophénol, le 2-hydroxyméthyl 4-aminophénol, le 2-(β-hydroxyéthyl)-4-aminophénol, le 2-méthoxy 4-aminophénol, le 3-méthoxy 4-aminophénol, le 2,5-diméthyl 4-aminophénol, le 2-méthoxyméthyl 4-aminophénol.

Les précurseurs de colorants d'oxydation de type ortho sont choisis de préférence parmi les orthoaminophénols, comme le 1-amino 2-hydroxybenzène, le 6-méthyl 1-hydroxy 2-aminobenzène, le 4-méthyl 1-amino 2-hydroxybenzène et les orthophénylènediamines.

Les bases dites doubles sont de préférence des bis-phénylalkylènediamines, répondant à la formule:



dans laquelle:

Z_1 et Z_2 , identiques ou différents, représentent des groupements hydroxyle ou NHR_3 , où R_3 désigne un atome d'hydrogène ou un radical alcoyle inférieur;

R_1 et R_2 , identiques ou différents, représentent soit des atomes d'hydrogène, soit des atomes d'halogène, soit encore des groupements alcoyle;

R représente un atome d'hydrogène, un groupe alcoyle, hydroxyalcoyle ou aminoalcoyle, dont le reste amino peut être substitué;

Y représente un radical pris dans le groupe constitué par les radicaux suivants: $-(CH_2)_n-$, $(CH_2)_n-$, $-O-(CH_2)_n-$, $-(CH_2)_n-$, $-CHOH-(CH_2)_n-$, $-(CH_2)_n-$, $-N-(CH_2)_n-$, CH_3

10

n étant un nombre entier compris entre 0 et 8 et n' un nombre entier compris entre 0 et 4, cette base pouvant se présenter sous forme de ses sels d'addition avec des acides.

Les radicaux alkyle ou alcoxy désignent de préférence un groupement ayant 1 à 4 atomes de carbone et notamment méthyle, éthyle, propyle, méthoxy, éthoxy.

Parmi les composés de formule (IIbis), on peut citer le N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl)N,N'-bis(4'-aminophényl) 1,3-diamino 2-propanol, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl)N,N'-bis(4'-aminophényl)éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl)tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl)N,N'-bis(4-aminophényl)tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthylaminophényl)tétraméthylènediamine, la N,N'-bis(éthyl)N,N'-bis(4'-amino 3'-méthyl-phényl)éthylènediamine.

Les compositions tinctoriales peuvent également contenir en plus du coupleur hétérocyclique de la famille des 4-hydroxyindole de formule (I) définie ci-dessus, d'autres coupleurs connus en eux-mêmes, tels que les méta-diphénols, les métaaminophénols, les métaphénylènediamines, les métaacylaminophénols, les métauréidophénols, les

métacarbaloxyaminophénols, l' α -naphtol, le 4-hydroxy-indole, les coupleurs possédant un groupement méthylène actif, tels que les composés β -cétoniques et les pyrazolones.

Parmi ces coupleurs, on peut plus particulièrement citer le 2,4-dihydroxyphénoxyéthanol, le 2,4-dihydroxyanisole, le métaaminophénol, le monométhyléther de résorcine, le 2-méthyl 5-N-(β -hydroxyéthyl)aminophénol, le 2-méthyl 5-N-(β -méthylaminoéthyl)aminophénol, la 6-hydroxy-
 10 benzomorpholine, le 2,4-diaminoanisole, le 2,4-diaminophénoxyéthanol, la 6-aminobenzomorpholine, le [2-N-(β -hydroxyéthyl)amino 4-amino]-phénoxyéthanol, le 2-amino 4-N-(β -hydroxyéthyl) amino anisole, le (2,4-diamino) phényl- β , γ -dihydroxypropyléther, la 2,4-diaminophénoxyéthylamine, le 2-méthyl 5-aminophénol, le 2,6-diméthyl 3-aminophénol et leurs sels.

On peut rajouter à ces compositions, comme cela est bien connu dans l'état de la technique, notamment en vue de nuancer ou d'enrichir en reflets les colorations
 20 apportées par les précurseurs de colorants d'oxydation et le coupleur de formule (I), des colorants directs, tels que des colorants azoïques, anthraquinoniques ou les dérivés nitrés de la série benzénique.

Ces compositions ne contiennent pas de dérivé quinonique de la famille des benzoquinones ou des naphtoquinones, susceptible d'oxyder le dérivé de 4-hydroxy-indole.

Les compositions ne contiennent ni ion iodure ou nitrite présent dans des quantités susceptibles d'oxyder
 30 les précurseurs de colorants d'oxydation et le coupleur

hétérocyclique. Cette exclusion n'exclut pas la possibilité d'utiliser de l'eau contenant à l'état naturel ce type d'ions sous forme de traces.

L'ensemble des précurseurs de colorants par oxydation de type para et/ou ortho, ainsi que les coupleurs utilisés dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, représente de préférence de 0,3 à 7% en poids, par rapport au poids de ladite composition. La concentration en composés (I) peut varier entre 0,05 et 10 3,5% en poids, par rapport au poids total de la composition.

Le milieu approprié pour la teinture est constitué généralement par un milieu aqueux et son pH peut varier entre 8 et 11, et il est de préférence compris entre 9 et 11.

Il est ajusté à la valeur désirée à l'aide d'un agent alcalinisant, tel que l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines comme la mono-, la di- ou la triéthanolamine.

20 Les compositions tinctoriales conformes à l'invention contiennent également, dans leur forme de réalisation préférée, des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères ou leurs mélanges. Parmi ces agents tensio-actifs, on peut citer les alkylbenzènesulfonates, les alkylnaphtalènesulfonates, les sulfates, les éthersulfates et les sulfonates d'alcools gras, les sels d'ammonium quaternaires, tels que le bromure de triméthylcétylammonium, le bromure de cétylpyridinium; les éthanol-amides d'acides gras éventuellement 30 oxyéthylénés; les acides, les alcools ou les amines poly-

oxyéthylénés, les alcools polyglycérolés, les alkylphénols polyoxyéthylénés ou polyglycérolés, ainsi que les alkyl-sulfates polyoxyéthylénés.

Ces agents tensio-actifs sont présents dans les compositions conformes à l'invention dans des proportions comprises de préférence entre 0,5 et 55% en poids, et en particulier entre 2 et 50% en poids, par rapport au poids total de la composition.

10 Ces compositions peuvent également contenir des solvants organiques pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. Parmi ces solvants, on peut citer à titre d'exemple, les alcanols inférieurs en C_1-C_4 , tels que l'éthanol et l'isopropanol; le glycérol; les glycols ou éthers de glycol, comme le 2-butoxyéthanol, l'éthylèneglycol, le propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol et les produits analogues ou leurs mélanges.

20 Les solvants sont présents de préférence dans des proportions comprises entre 1 et 40% en poids, et en particulier entre 5 et 30% en poids, par rapport au poids total de la composition.

Les agents épaississants que l'on peut ajouter dans les compositions conformes à l'invention peuvent être choisis en particulier, parmi l'alginate de sodium, la gomme arabique, les dérivés de cellulose, les polymères d'acide acrylique, la gomme de xanthane. On peut également utiliser des agents épaississants minéraux, tels que
30 la bentonite.

Ces agents épaississants sont présents de préférence dans des proportions comprises de préférence entre 0,1 et 5% en poids, et en particulier entre 0,2 et 3% en poids, par rapport au poids total de la composition.

Les agents antioxydants qui peuvent être présents dans les compositions sont choisis en particulier parmi le sulfite de sodium, l'acide thioglycolique, le bisulfite de sodium, l'acide ascorbique, l'hydroquinone et l'acide homogentisique. Ces agents antioxydants sont présents
10 dans la composition dans des proportions comprises de préférence entre 0,05 et 1,5% en poids, par rapport au poids total de la composition.

Ces compositions peuvent également contenir d'autres adjuvants cosmétiquement acceptables, tels que par exemple des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, etc.

Les compositions conformes à l'invention peuvent se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels ou sous toute autre
20 forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques et notamment des cheveux humains. Ces compositions peuvent être conditionnées en flacons aérosols en présence d'un agent propulseur.

Les compositions tinctoriales conformes à l'invention contenant un précurseur de colorant par oxydation du type para et/ou ortho et un coupleur de formule (I), sont utilisées dans les procédés de teinture des fibres kératiniques et en particulier des cheveux humains, suivant un procédé mettant en oeuvre la révélation par un
30 agent oxydant.

Conformément à ce procédé, on mélange au moment de l'emploi la composition tinctoriale décrite ci-dessus avec une solution oxydante en une quantité suffisante pour pouvoir développer une coloration, puis on applique le mélange obtenu sur les fibres kératiniques et en particulier, les cheveux humains.

La solution oxydante contient à titre d'agent oxydant l'eau oxygénée, le peroxyde d'urée ou des persels, tels que le persulfate d'ammonium. On utilise de préférence une solution d'eau oxygénée à 20 volumes.

Le mélange obtenu est appliqué sur les cheveux et on laisse poser pendant 10 à 40 minutes, de préférence 15 à 30 minutes, après quoi on rince les cheveux, on les lave au shampoing, on les rince à nouveau et on les sèche.

Le coupleur hétérocyclique de formule (I) définie ci-dessus peut également être mis en oeuvre dans un procédé à plusieurs étapes, consistant dans l'une des étapes, à appliquer le précurseur de colorant d'oxydation para et/ou ortho et, dans une autre étape, à appliquer le coupleur de formule (I).

L'agent oxydant peut être introduit, tout juste avant l'application, dans la composition appliquée dans le deuxième temps ou bien être additionné sur les fibres kératiniques elles-mêmes dans un troisième temps, les conditions de pose et de séchage ou de lavage étant identiques.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant présenter un caractère limitatif.

Dans les exemples, on prépare les compositions suivantes:

COMPOSITION A

	. Colorants	x	g
	. Octyldodécanol vendu sous la marque de commerce EUTANOL G par la Société HENKEL	8,0	g
	. Acide oléique	20,0	g
	. Lauryl éther sulfate de monoéthanolamine vendu sous la marque de commerce SIPON LM 35 par la Société HENKEL	3,0	g
10	. Alcool éthylique	10,0	g
	. Alcool benzylique	10,0	g
	. Alcool cétylstéarylique à 33 moles d'oxyde d'éthylène vendu sous la marque de commerce SIMULSOL GS par la Société SEPPIC	2,4	g
	. Acide éthylène diamine tétracétique	0,2	g
	. Polymère cationique constitué de motifs récurrents:	2,2	g
20	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N}^+ - (\text{CH}_2)_3 - \text{N}^+ - (\text{CH}_2)_6 \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{Cl}^- \quad \text{CH}_3 \quad \text{Cl}^- \end{array} \right]$		
	. Monoéthanolamine	7,5	g
	. Diéthanolamide d'acide linoléique vendu sous la marque de commerce COMPERLAN F par la Société HENKEL	8,0	g
	. Ammoniaque à 20% de NH ₃	10,2	g
	. Métabisulfite de sodium en solution aqueuse à 35%	1,3	g
30	. Hydroquinone	0,15	g

- . 1-phényl 3-méthyl 5-pyrazolone 0,20 g
- . Eau déminéralisée qsp 100,0 g

Les colorants indiqués dans le tableau qui suit sont introduits dans les quantités mentionnées.

Ces compositions sont mélangées, respectivement, poids pour poids avec une composition oxydante titrant à 20 volumes en eau oxygénée et dont le pH est de 3.

Les mélanges ainsi réalisés sont appliqués 30 minutes sur des cheveux gris à 90% de blancs, puis rincés et lavés au shampoing et rincés à nouveau, puis séchés.

Les colorations qui figurent dans le tableau sont celles constatées après séchage.

COMPOSITION B

On prépare le mélange tinctorial suivant:

- | | | |
|---|---|-------|
| . Colorants | x | g |
| . Alcool oléique polyglycérolé à 2 moles de glycérol | | 4,5 g |
| . Alcool oléique polyglycérolé à 4 moles de glycérol | | 4,5 g |
| 20 . Oléylamine oxyéthylénée à 12 moles d'oxyde d'éthylène vendue sous la marque de commerce ETHOMEEN O 12 par la Société ARMOON HESS CHEMICAL LTD. | | 4,5 g |
| . Diéthanolamide de coprah vendu sous la marque de commerce COMPERLAN KD par la Société HENKEL | | 9,0 g |
| . Propylèneglycol | | 4,0 g |
| . 2-butoxyéthanol | | 8,0 g |
| . Ethanol à 96° | | 6,0 g |

. Sel pentasodique de l'acide diéthylène triamine pentacétique vendu sous la marque de commerce MASQUOL DTPA par la Société PROTEX	2,0 g
. Hydroquinone	0,15 g
. Solution de bisulfite de sodium à 35° Bé	1,3 g
. Ammoniaque à 22° Bé	10,0 g
. Eau	qsp 100,0 g

10 Les colorants indiqués dans le tableau qui suit sont introduits dans les quantités mentionnées.

Dans les exemples 1 à 10, on utilise la composition A.

Dans les exemples 11 à 17, on utilise la composition B.

Ces compositions sont mélangées, respectivement, poids pour poids avec une composition oxydante titrant à 20 volumes en eau oxygénée et dont le pH est de 3.

20 Les mélanges ainsi réalisés sont appliqués 30 minutes sur des cheveux gris à 90% de blancs pour les exemples 1 à 13 et 15 à 17, et sur des cheveux décolorés pour l'exemple 14, puis rincés et lavés au shampooing et rincés à nouveau, puis séchés.

Les colorations qui figurent dans le tableau sont celles constatées après séchage.

TABLEAU I

Exemples	Coupleur hétérocyclique de formule (I)	g	Précurseur para	g	Couleur
1	2,3-diméthyl 4-hydroxy 7-méthoxyindole	0,382	p-phénylènediamine	0,216	blond clair cendré beige
2	2,3-diméthyl 4-hydroxy 7-méthoxyindole	0,764	p-aminophénol	0,436	blond irisé doré
3	4-hydroxy 5-méthoxy-indole	0,652	p-aminophénol	0,436	blond beige cendré
4	4-hydroxy 5-méthyl-indole	0,32	p-phénylènediamine	0,216	violine
5	4-hydroxy 5-méthyl-indole	0,65	p-aminophénol	0,436	rouge cuivré
6	4-hydroxy 5-méthoxy 2-méthylindole	0,32	p-phénylènediamine	0,216	blond clair cendré
7	4-hydroxy 5-éthoxy 2-méthylindole	0,75	p-aminophénol	0,436	blond cendré

TABLEAU II

Exemples	Coupleur hétérocyclique de formule (I)	g	Précurseur para	g	Couleur
8	4-hydroxy 5-éthoxy 2-éthoxycarbonylindole	0,354	p-phénylènediamine	0,216	blond clair irisé cendré
9	4-hydroxy 5-éthoxy 2-éthoxycarbonylindole	0,708	p-aminophénol	0,436	blond clair cuivré irisé
10	4-hydroxy 2-méthyl 5-éthoxyindole	0,76	p-aminophénol	0,436	blond clair beige doré
11	1-méthyl 5-éthoxy 4-hydroxyindole	0,478	p-aminophénol	0,272	beige orangé
12	4-hydroxy 5-méthylindole	0,368	p-aminophénol	0,272	orangé
13	4-hydroxy 5-méthylindole	0,368	p-phénylènediamine	0,270	châtain pourpre
14	4-hydroxy 5-(diméthyl-aminométhyl)indole	0,475	p-phénylènediamine	0,270	noir bleuté
15	4-hydroxy 3-formylindole	0,403	p-phénylènediamine	0,270	châtain cendré
16	4-hydroxy 3-formylindole	0,403	p-aminophénol	0,272	beige légèrement doré
17	4-hydroxy 5-méthyl 2-carboxylindole	0,478	p-phénylènediamine	0,270	gris pourpre

EXEMPLES DE PREPARATIONExemple 1 : Préparation du 1,5-diméthyl 4-hydroxyindolea) préparation du 4-benzyloxy 1,5-diméthylindole

On introduit successivement le 4-benzyloxy 5-méthylindole obtenu selon F. TROXLER et al, Helvetica Chimica Acta, 51, 1203 (1968) (2,5g, 0,0105 mole), de la soude à 50% (12ml), du toluène (7ml) et de l'hydrogène sulfate de tétrabutyl ammonium (280mg).

On chauffe à 60°C et on introduit le diméthylsulfate (1,2ml). On laisse à 60°C pendant 30 minutes, on dilue à l'eau et on sépare les deux phases.

On lave la phase organique à l'eau, on la sèche et on évapore le solvant.

On obtient une huile vert pâle. Après chromatographie sur silice (éluant : CH₂Cl₂/heptane 50:50), on obtient une huile incolore de 4-benzyloxy 1,5-diméthylindole (1,9g)

Rendement = 72%.

Analyse: C₁₇H₁₇NO

20

	C	H	N	O
Calculé :	81,24	6,82	5,57	6,37
Trouvé :	81,06	6,88	5,45	6,28

b) préparation du 1,5-diméthyl 4-hydroxyindole

Un mélange du dérivé précédent (1,8g, 0,0072mole), de cyclohexène (2,5ml), d'éthanol absolu (15ml) et de palladium sur charbon (0,4g) est porté au reflux pendant 3 heures.

On filtre à chaud et on évapore le solvant.

On obtient après passage sur colonne de silice (éluant CH_2Cl_2) une poudre blanc cassé de 1,5-diméthyl 4-hydroxyindole (0,5g).

Rendement = 44%, PF = 68°C .

Analyse : $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}$

	C	H	N	O
Calculé :	74,51	6,88	8,69	9,92
Trouvé :	74,48	6,90	8,72	10,10

10 Exemple 2 : Préparation du 2-carboxy 4-hydroxy 5-méthylindole

On introduit successivement le 4-benzyloxy 2-carboxy 5-méthylindole obtenu selon F. TROXLER et al, Helvetica Chimica Acta, 51, 1203 (1968) (0,8g, $2.84 \cdot 10^{-3}$ mole), du cyclohexène (1,5ml), de l'éthanol absolu (8ml) et du palladium sur charbon (0,2g).

On porte au reflux pendant 2 heures. On filtre à chaud, on rince copieusement au méthanol chaud et on évapore le solvant. On recristallise dans le méthanol pour
20 obtenir une poudre blanc cassé de 2-carboxy 4-hydroxy 5-méthylindole (0,5g)

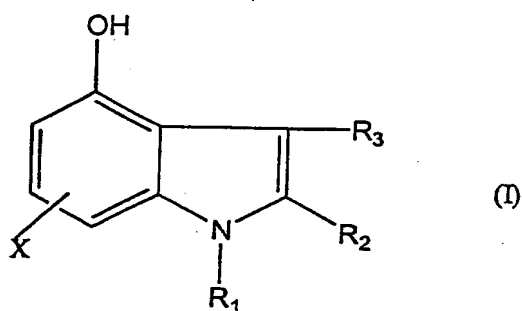
Rendement = 61%, PF = 262°C .

Analyse : $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_3$

	C	H	N	O
Calculé :	62,82	4,74	7,33	25,11
Trouvé :	62,85	4,76	7,28	25,35

Les réalisations de l'invention, au sujet desquelles un droit exclusif de propriété ou de privilège est revendiqué, sont définies comme suit:

1. Composition tinctoriale pour fibres kératiniques, caractérisée par le fait qu'elle contient dans un milieu approprié pour la teinture de ces fibres au moins un précurseur de colorant d'oxydation para et/ou ortho en association avec au moins un coupleur hétérocyclique répondant à la formule:

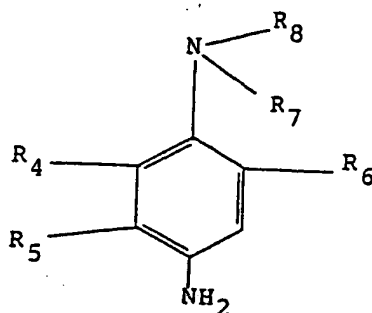


dans laquelle R_1 désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_4 ; R_2 désigne un atome d'hydrogène, un radical alkyle inférieur en C_1-C_4 , un radical carboxyle ou un radical méthoxy- ou éthoxy-carbonyle; R_3 désigne un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle inférieur en C_1-C_4 , un radical carboxyle, un radical méthoxy- ou éthoxycarbonyle ou un radical formyle; X désigne un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , un atome d'halogène, un radical alkoxy en C_1-C_4 , un radical acétylamino ou dialkyle (C_1-C_4) aminométhyle; au moins l'un des groupements X , R_1 , R_2 , R_3 étant différent de l'hydrogène; ou l'un de ses sels d'addition avec un acide; la composition ne contenant pas d'ions iodure en quantité susceptible d'oxyder le précurseur de colorant d'oxydation et le coupleur hétérocyclique.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le composé de formule (I) est choisi dans le groupe constitué par le 4-hydroxy 5-éthoxyindole, le 4-hydroxy 5-méthoxyindole, le 4-hydroxy 1-méthyl 5-éthoxyindole, le 4-hydroxy 2-éthoxycarbonyl 5-éthoxyindole, le 4-hydroxy 2-méthyl 5-éthoxyindole, le 4-hydroxy 7-méthoxy 2,3-diméthylindole, le 4-hydroxy 5-méthylindole, le 4-hydroxy 3-chloroindole, le 4-hydroxy 5-diméthylamino méthylindole, le 4-hydroxy 3-formyl 2-méthyl 1-éthylindole, le 4-hydroxy 3-formylindole, le 4-hydroxy 3-formyl 2,6-diméthylindole, le 4-hydroxy 3-formyl 1-méthylindole, le 4-hydroxy 2-méthyl 5-éthoxyindole, le 4-hydroxy 1,5-diméthylindole, le 4-hydroxy 5-méthyl 2-carboxylindole, le 4-hydroxy 6-méthyl 3-éthoxycarbonylindole, le 4-hydroxy 7-méthylindole, le 4-hydroxy 2,5-diméthyl 1-éthylindole, le 4-hydroxy 2,6-diméthyl 1-éthylindole, le 4-hydroxy 2-méthyl 1-éthylindole, le 4-hydroxy 3-éthylindole, le 4-hydroxy 2,6-diméthylindole, le 4-hydroxy 6-méthylindole et le 4-hydroxy 2-carboxy 5-méthylindole.

3. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le précurseur de colorant d'oxydation para est choisi dans le groupe constitué par les paraphénylènediamines, les para-aminophénols, les précurseurs hétérocycliques para et les bases doubles.

4. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que le précurseur de colorant d'oxydation para est une paraphénylènediamine répondant à la formule:



(II)

dans laquelle R_4 , R_5 et R_6 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone ou un radical alkoxy ayant 1 à 4 atomes de carbone, R_7 et R_8 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, hydroxyalkyle, alkoxyalkyle, carbamylalkyle, mésylaminoalkyle, acétylaminoalkyle, uréidoalkyle, carbalkoxyaminoalkyle, pipéridinoalkyle ou morpholinoalkyle, dans lesquels les groupements alkyle ou alkoxy ont de 1 à 4 atomes de carbone, ou bien R_7 et R_8 forment, conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont liés, un hétérocycle pipéridino ou morpholino, sous réserve que R_4 ou R_6 représente un atome d'hydrogène lorsque R_7 ou R_8 ne représentent pas un atome d'hydrogène, ou l'un de ses sels d'addition avec un acide.

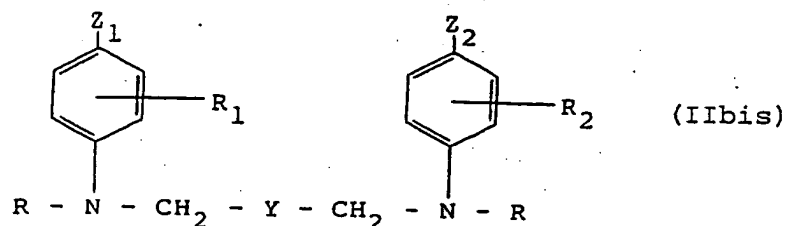
5. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que le précurseur de colorant d'oxydation para est une paraphénylènediamine choisie dans le groupe constitué par la p-phénylènediamine, la p-toluylènediamine, la méthoxyparaphénylènediamine, la chloroparaphénylènediamine, la 2,6-diméthylparaphénylènediamine, la 2,5-diméthylparaphénylènediamine, la 2-méthyl

5-méthoxyparaphénylènediamine, la 2,6-diméthyl 5-méthoxy-paraphénylènediamine, la N,N-diméthylparaphénylènediamine, la 3-méthyl 4-amino N,N-diéthylaniline, la N,N-di-(β -hydroxyéthyl)paraphénylènediamine, la 3-méthyl 4-amino N,N-di-(β -hydroxyéthyl)aniline, la 3-chloro 4-amino N,N-di-(β -hydroxyéthyl)aniline, la 4-amino N,N-(éthyl,carbamylméthyl)aniline, la 3-méthyl 4-amino N,N-(éthyl,carbamylméthyl)aniline, la 4-amino N,N-(éthyl, β -pipéridinoéthyl)aniline, la 3-méthyl 4-amino N,N-(éthyl, β -pipéridinoéthyl)aniline, la 4-amino N,N-(éthyl, β -morpholinoéthyl)aniline, la 3-méthyl 4-amino N,N-(éthyl, β -morpholinoéthyl)aniline, la 4-amino N,N-(éthyl, β -acétylaminoéthyl)aniline, la 4-amino N-(β -méthoxyéthyl)aniline, la 3-méthyl 4-amino N,N-(éthyl, β -acétylaminoéthyl)aniline, la 4-amino N,N-(éthyl, β -mésylaminoéthyl)aniline, la 3-méthyl 4-amino N,N-(éthyl, β -mésylaminoéthyl)aniline, la 4-amino N,N-(éthyl, β -sulfoéthyl)aniline, la 3-méthyl 4-amino N,N-(éthyl, β -sulfoéthyl)aniline, la N-[(4'-amino)phényll]morpholine et la N-[(4'-amino)phényll]pipéridine et leurs sels d'addition avec un acide.

6. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que le précurseur de colorant d'oxydation para est un p-aminophénol choisi dans le groupe constitué par le p-aminophénol, le 2-méthyl 4-aminophénol, le 3-méthyl 4-aminophénol, le 2-chloro 4-aminophénol, le 3-chloro 4-aminophénol, le 2,6-diméthyl 4-aminophénol, le 3,5-diméthyl 4-aminophénol, le 2,3-diméthyl 4-aminophénol, le 2-hydroxyméthyl 4-aminophénol, le 2-(β -hydroxyéthyl)-4-aminophénol, le 2-méthoxy 4-aminophénol,

le 3-méthoxy 4-aminophénol, le 2,5-diméthyl 4-aminophénol et le 2-méthoxyméthyl 4-aminophénol.

7. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que le précurseur de colorant d'oxydation para est une base double répondant à la formule:



dans laquelle:

Z_1 et Z_2 , identiques ou différents, représentent des groupements hydroxyle ou NHR_3 , où R_3 désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_4 ;

R_1 et R_2 , identiques ou différents, représentent soit des atomes d'hydrogène, soit des atomes d'halogène, soit encore des radicaux alkyle en C_1-C_4 ;

R représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 ou un radical hydroxyalkyle ou aminoalkyle dans lesquels le groupement alkyle a de 1 à 4 atomes de carbone;

Y représente un radical choisi dans le groupe constitué par les radicaux suivants: $-(CH_2)_n-$, $(CH_2)_{n'}$

$-O-(CH_2)_{n'}-$, $-(CH_2)_{n'}$, $-CHOH-(CH_2)_{n'}$, $-(CH_2)_{n'}$, $-N-(CH_2)_{n'}-$;

$\begin{array}{c} | \\ CH_3 \end{array}$

n étant un nombre entier compris entre 0 et 8 et n' un nombre entier compris entre 0 et 4;

ou l'un de ses sels d'addition avec un acide.

8. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que la base double de formule (IIbis) est choisie dans le groupe constitué par le N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl)N,N'-bis-(4'-aminophényl)1,3-diamino 2-propanol, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl)N,N'-bis-(4'-aminophényl)éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl)-tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl)-N,N'-bis-(4-aminophényl)tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthylaminophényl)tétraméthylènediamine et la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino 3'-méthylphényl)éthylènediamine.

9. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le précurseur de colorant d'oxydation ortho est choisi dans le groupe constitué par les orthoaminophénols et les orthophénylènediamines.

10. Composition selon la revendication 3, 4, 5, 6, 7, 8 ou 9, caractérisée par le fait que le composé de formule (I) est choisi dans le groupe constitué par le 4-hydroxy 5-éthoxyindole, le 4-hydroxy 5-méthoxyindole, le 4-hydroxy 1-méthyl 5-éthoxyindole, le 4-hydroxy 2-éthoxycarbonyl 5-éthoxyindole, le 4-hydroxy 2-méthyl 5-éthoxyindole, le 4-hydroxy 7-méthoxy 2,3-diméthylindole, le 4-hydroxy 5-méthylindole, le 4-hydroxy 3-chloroindole, le 4-hydroxy 5-diméthylamino méthylindole, le 4-hydroxy 3-formyl 2-méthyl 1-éthylindole, le 4-hydroxy 3-formylindole, le 4-hydroxy 3-formyl 2,6-diméthylindole, le 4-hydroxy 3-formyl 1-méthylindole, le 4-hydroxy 2-méthyl 5-éthoxyindole, le 4-hydroxy 1,5,-diméthylindole, le 4-hydroxy 5-méthyl 2-carboxylindole, le 4-hydroxy 6-

méthyl 3-éthoxycarbonylindole, le 4-hydroxy 7-méthylindole, le 4-hydroxy 2,5-diméthyl 1-éthylindole, le 4-hydroxy 2,6-diméthyl 1-éthylindole, le 4-hydroxy 2-méthyl 1-éthylindole, le 4-hydroxy 3-éthylindole, le 4-hydroxy 2,6-diméthylindole, le 4-hydroxy 6-méthylindole et le 4-hydroxy 2-carboxy 5-méthylindole.

11. Composition selon la revendication 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 ou 9, caractérisée par le fait qu'elle contient également en plus du coupleur hétérocyclique de formule (I), au moins un autre coupleur choisi dans le groupe constitué par les métadiphénols, les métaaminophénols, les métaphénylènediamines, les métaacylaminophénols, les métauréidophénols, les métacarbalkoxyaminophénols, l' α -naphtol, le 4-hydroxyindole, les composés β -cétoniques et les pyrazolones.
12. Composition selon la revendication 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 ou 9, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre au moins un colorant direct.
13. Composition selon la revendication 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 ou 9, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre au moins un colorant direct choisi dans le groupe constitué par les colorants azoïques, anthraquinoniques et les dérivés nitrés de la série benzénique.
14. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que le composé de formule (I) est présent dans une proportion comprise entre 0,05 et 3,5% en poids, par rapport au poids total de la composition.